

CATIONICALLY CURABLE DENTAL MATERIALS

Publication number: WO02055028

Publication date: 2002-07-18

Inventor: HOESCHELER STEFAN (DE); WEINMANN WOLFGANG (DE); STIPPSCHILD ANDREA (DE); WEGNER SUSANNE (DE)

Applicant: 3M ESPE AG (DE); HOESCHELER STEFAN (DE); WEINMANN WOLFGANG (DE); STIPPSCHILD ANDREA (DE); WEGNER SUSANNE (DE)

Classification:

- international: A61K6/087; A61K6/02; (IPC1-7): A61K6/087

- European: A61K6/087

Application number: WO2002EP00101 20020108

Priority number(s): DE20011000680 20010109

Also published as:

-  WO02055028 (A3)
-  EP1357883 (A3)
-  EP1357883 (A2)
-  US7098259 (B2)
-  US2004116550 (A1)

[more >>](#)

Cited documents:

-  WO0020494
-  EP0728790

[Report a data error here](#)

Abstract of WO02055028

The invention relates to a polymerizable dental material containing: (a) 3 to 80 wt. % of one or more cationically curable monomers; (b) 3 to 90 wt. % of one or more radio-opaque fillers; (c) 0.01 to 25 wt. % of initiators, retarders and/or accelerators, and; (d) 0 to 25 wt. % of auxiliary agents, whereby the cited percentages each refer to the total weight of the material. Filler (b) is produced by means of a melting method and is selected so that it has a refractive index of $nD = 1.49\text{--}1.54$, so that the viscosity of the polymerizable dental material, after a period of at least 9 months during which it was stored at a temperature ranging from 20 to 25 DEG C, has a value of +/- 50 % of the initial value measured 24 hours after the polymerizable dental material was produced, and so that the polymerizable dental material has a reactivity of the type that, once polymerization is initiated, the amount of the maximum heat flux generated by the dental material equals at least 0.8 mW/mg, and this maximum heat flux is attained within a period of no longer than 60 s.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. Juli 2002 (18.07.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/055028 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A61K 6/087**
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/00101
- (22) Internationales Anmeldedatum:
8. Januar 2002 (08.01.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
101 00 680.2 9. Januar 2001 (09.01.2001) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): 3M ESPE AG [DE/DE]; Espe Platz, 82229 Seefeld (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): HOESCHELER, Stefan [DE/DE]; Pilsenseestrasse 9a, 82211 Herrsching (DE). WEINMANN, Wolfgang [DE/DE]; Frauwiesenweg 3, 82205 Gilching (DE). STIPPSCHILD, Andrea [DE/DE]; Ahornallee 169, 86899 Landsberg (DE). WEGNER, Susanne [DE/DE]; Lessingstrasse 4, 82211 Herrsching (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: 3M ESPE AG; Espe Platz, 82229 Seefeld (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— *hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),*

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: CATIONICALLY CURABLE DENTAL MATERIALS

(54) Bezeichnung: KATIONISCH HÄRTBARE DENTALMASSEN

(57) Abstract: The invention relates to a polymerizable dental material containing: (a) 3 to 80 wt. % of one or more cationically curable monomers; (b) 3 to 90 wt. % of one or more radio-opaque fillers; (c) 0.01 to 25 wt. % of initiators, retarders and/or accelerators, and; (d) 0 to 25 wt. % of auxiliary agents, whereby the cited percentages each refer to the total weight of the material. Filler (b) is produced by means of a melting method and is selected so that it has a refractive index of $n_D = 1.49 - 1.54$, so that the viscosity of the polymerizable dental material, after a period of at least 9 months during which it was stored at a temperature ranging from 20 to 25 °C, has a value of +/- 50 % of the initial value measured 24 hours after the polymerizable dental material was produced, and so that the polymerizable dental material has a reactivity of the type that, once polymerization is initiated, the amount of the maximum heat flux generated by the dental material equals at least 0.8 mW/mg, and this maximum heat flux is attained within a period of no longer than 60 s.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine polymerisierbare Dentalmasse, enthaltend (a) 3 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer kationisch härtbarer Monomere, (b) 3 bis 90 Gew.-% eines oder mehrerer röntgenopaker Füllstoffe, (c) 0,01 bis 25 Gew.-% Initiatoren, Verzögerer und/oder Beschleuniger, (d) 0 bis 25 Gew.-% Hilfsstoffe, wobei die Prozentangaben jeweils auf das Gesamtgewicht der Masse bezogen sind und wobei der Füllstoff (b) durch ein Schmelzverfahren hergestellt ist und derart ausgewählt ist, dass er einen Brechungsindex von $n_D = 1,49 - 1,54$ aufweist, und dass die Viskosität der polymerisierbaren Dentalmasse bei einer Lagertemperatur von 20 bis 25 °C über mindestens 9 Monate einen Wert von +/- 50 % des Ausgangswerts aufweist, gemessen 24 h nach Herstellung der polymerisierbaren Dentalmasse, und dass die polymerisierbare Dentalmasse eine derartige Reaktivität aufweist, dass nach dem Polymerisationsstart der Betrag des von der Dentalmasse erzeugten maximalen Wärmeflusses, mindestens 0,8 mW/mg beträgt und dieser maximale Wärmefluss innerhalb von höchstens 60 s erreicht wird.

WO 02/055028 A2



- europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)*
- **Veröffentlicht:**
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts
- *hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für alle Bestimmungsstaaten*
- *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US*
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Kationisch härtbare Dentalmassen

Die Erfindung betrifft polymerisierbare Dentalmassen auf der Basis von kationisch härtbaren Monomeren sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

5

Polymerisierbare Dentalmassen auf der Basis von kationisch härtbaren Monomeren, wie beispielsweise Kunststofffüllungs- und Befestigungsmaterialien, sind bereits bekannt. Sie enthalten neben einer kationisch härtbaren Monomer-Verbindung ein Initiatorsystem, das geeignet ist, die kationische Polymerisation zu starten, und 10 Füllstoffe sowie eventuell Verzögerer, Beschleuniger und Hilfsstoffe. Die Monomere zusammen mit dem Initiatorsystem sowie gegebenenfalls Verzögerern, Beschleunigern und Hilfsstoffen wird auch Matrix genannt, in die die Füllstoffe eingearbeitet sind.

15

Bevorzugt sind Füllstoffe, die eine Röntgensichtbarkeit der Dentalmassen gewährleisten. Aus diagnostischer Sicht ist es vorteilhaft, wenn die üblicherweise zahnfarbene Dentalmasse röntgendiagnostisch von der natürlichen Zahnsubstanz unterscheidbar ist. Das bedeutet, dass die Dentalmasse für Röntgenstrahlen deutlich schlechter zu durchdringen sein sollte, als die umgebende Zahnsubstanz.

20

Um ferner eine besonders transluzente Dentalmasse zu erhalten, werden vorzugsweise solche Füllstoffe eingesetzt, deren Brechungsindex im Bereich desjenigen der Matrix liegt. Üblicherweise liegen diese Brechungsindices bei $n_D = 1,49 - 1,54$.

25

Bekannte Dentalmassen enthalten beispielsweise Quarz als Füllstoff. Damit lässt sich eine gute mechanische Belastbarkeit des Materials realisieren. Zur Anwendung in Dentalmassen ist Quarz als alleiniger Füllstoff nur bedingt geeignet, da die damit gefüllten Dentalmassen keine ausreichende Röntgensichtbarkeit aufweisen. Insbesondere bei der Verwendung von Epoxiden als Matrix ist Quarz ungeeignet, da er mit 30 1,55 einen zu hohen Brechungsindex besitzt.

Polymerisierbare Dentalmassen auf der Basis von Epoxiden und deren Verwendung als Füllungs- und Befestigungsmaterialien, werden ausführlich in der WO 98/22521 A1 beschrieben. Dabei ist der Polymerisationsschrumpf, der bisher bei polymerisierbaren Dentalmassen auf der Basis von Acrylaten und/oder Methacrylaten unvermeidlich auftrat, von besonderer Bedeutung. Wünschenswert sind Dentalmassen, die während der Polymerisation exakt formtreu bleiben oder einen Volumenschrumpf von kleiner 1 % aufweisen.

In der DE 198 49 388 A1 wird als möglicher Füllstoff ein bariumfreies röntgenopakes Dentalglas beschrieben, das einen SiO₂- Gehalt von 20 bis 45 Gew.-% aufweist. Dementsprechend sind in diesem Füllstoff mindestens 65% andere Oxide enthalten. Aufgrund des Maximalgehalts von 10 Gew.-% La₂O₃ und 10 Gew.-% ZrO₂ weist die Glaszusammensetzung einen relativ hohen Gehalt an basischen und/oder amphoteren Oxiden auf. Diese Füllstoffe werden vor allem zur Herstellung von Dentalmassen auf der Basis von radikalisch härtbaren Monomeren eingesetzt. Bei der Verwendung von derartigen Gläsern als Füllstoff in kationisch härtbaren Dentalmassen, härtet die Masse nicht mehr ausreichend aus bzw. polymerisiert überhaupt nicht. Die resultierende Dentalmasse besitzt nur ungenügende mechanische Festigkeitswerte.

Ein in der EP 0 634 373 A1 beschriebenes röntgensichtbares Dentalglas enthält beispielsweise 15-35 Gew.-% SrO, 0 –10 Gew.-% CaO, 5 - 20 Gew.-% B₂O₃, 5 –20 Gew.-% Al₂O₃ und 45 - 65 Gew.-% SiO₂. Die hergestellten Gläser weisen zwar gute Röntgensichtbarkeit auf. Nachteilig ist jedoch der zu hohe Gehalt von zusammen mindestens 10 Gew.-% Al₂O₃ und B₂O₃ sowie die geringe Lagerstabilität der mit diesem Füllstoff hergestellten Dentalmassen.

Die US 4,764,497 beschreibt SiO₂-haltige Füllstoffe sowie deren Herstellungsverfahren. Diese Füllstoffe werden nach einem Sol-Gel-Verfahren hergestellt, um möglichst sphärische Partikel zu erhalten. Sie werden beispielsweise verwendet, um die mechanischen Eigenschaften und die Oberflächenbeschaffenheit von Dentalmassen zu verbessern und das Material zu verstärken. Es ist offenbart, diese Füllstoffe in radikalisch härtende Acrylat- bzw. Methacrylat-Matrizes einzuarbeiten.

In der WO 00/20494 A1 wird eine röntgenopake kationisch polymerisierbare Zusammensetzung mit radioopaken Füllstoffen beschrieben. Sie enthält neben einer kationisch härtbaren Monomer-Verbindung Füllstoffe und ein Initiatorsystem, das geeignet ist, die kationische Polymerisation zu starten. Die genannten Füllstoffe sind
5 derart ausgewählt, dass die Barcol-Härte der polymerisierten Dentalmasse innerhalb von 30 min mindestens 10 Einheiten erreicht. Die Dentalmassen mit den beschriebenen Füllstoffen weisen in der Regel eine nicht ausreichende Lagerstabilität oder zu geringe Reaktivität auf.

10 Mit den aus dem Stand der Technik bekannten Füllstoffen war es bisher nicht möglich, auf der Basis der hier beschriebenen kationisch härtbaren Monomere lagerstabile und gleichzeitig reaktive Dentalmassen herzustellen.

15 Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine kationisch härtbare röntgenopake Dentalmasse zur Verfügung zu stellen, deren Lagerstabilität und Reaktivität den allgemeinen Anforderungen entspricht.

Dies wird erreicht durch eine Dentalmasse, umfassend:

(a) 3 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer kationisch härtbarer Monomere,
20 (b) 3 bis 90 Gew.-% eines oder mehrerer röntgenopaker Füllstoffe,
(c) 0,01 bis 25 Gew.-% Initiatoren, Verzögerern und/oder Beschleunigern,
(d) 0 bis 25 Gew.-% Hilfsstoffen,
wobei die Prozentangaben jeweils auf das Gesamtgewicht der Masse bezogen sind
und wobei der Füllstoff (b) durch ein Schmelzverfahren hergestellt wird und derart
25 ausgewählt ist, dass er einen Brechungsindex von $n_D = 1,49 - 1,54$ aufweist, und dass die nach Methode 4 (siehe Beschreibung zu den Beispielen) gemessenen Werte der Viskositätbestimmung der polymerisierbaren Dentalmasse bei einer Lagertemperatur von 20 bis 25 °C über mindestens 9 Monate einen Wert von +/-
50% des Ausgangswerts, gemessen 24 h nach Herstellung der polymerisierbaren
30 Dentalmasse, nicht über- bzw. unterschreitet, und dass die polymerisierbare Dentalmasse eine derartige Reaktivität aufweist, dass nach dem Polymerisationsstart der Betrag des von der Dentalmasse erzeugten maximalen Wärmeflusses, der nach Methode 5 (siehe Beschreibung zu den Beispielen)

bestimmt wird, mindestens 0,8 mW/mg beträgt und dieser maximale Wärmefluss innerhalb von höchstens 60 s erreicht wird.

Eine derartige Dentalmasse enthält eines oder mehrere kationisch härtbare Monomere sowie Initiatoren und gegebenenfalls Verzögerer, Beschleuniger und/oder Hilfsstoffe, die die sogenannte Matrix darstellen. In diese Matrix sind der oder die Füllstoffe eingebettet. Die Füllstoffe haben bei der Verwendung in Dentalmassen die Aufgabe, bestimmte physikalische Eigenschaften der Dentalmasse einzustellen. Dabei kann der Füllstoffanteil 3 - 90 Gew.-% betragen. Er liegt üblicherweise bei 20 - 10 90 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 40 – 85 Gew.-%.

Durch die erfindungsgemäßen Dentalmassen mit der beschriebenen Zusammensetzung können folgende Anforderungen erfüllt werden:

15 Röntgensichtbarkeit:

Die Röntgensichtbarkeit von dentalen Füllstoffen wird relativ zur Röntgenabsorption von Aluminium nach EN ISO 4049, Abschnitt 7.14 angegeben. Die gemäß der vorliegenden Erfindung beanspruchten Massen weisen ein relatives Aluminiumröntgenäquivalent von größer als 140% auf.

20

Ästhetik/Opazität:

Um Dentalmassen zu erhalten, deren Ästhetik bzw. Transluzenz der natürlichen Zahnsubstanz nahekommt, dürfen die Brechungsindices von Matrix und Füllstoffen nur wenig von einander abweichen. Üblicherweise sollen die Brechungsindices (n_D) beider Komponenten weniger als 0,05 von einander differieren. Zur Beurteilung der ästhetischen Eigenschaften dient die Opazität, die einen Wert von 40-70% annehmen soll und von den erfindungsgemäßen Dentalmassen erreicht wird.

Mechanische Belastbarkeit:

30 Die mechanische Belastbarkeit einer Dentalmasse sowie die Abrasionsresistenz muss so hoch sein, dass die Dentalmasse den beim Kauen auftretenden Belastungen mehrere Jahre widerstehen kann. Zur Bestimmung der mechanischen Belastbarkeit werden vor allem die Biegefestigkeit und der E-Modul (EN ISO 4049),

Druckfestigkeit, Oberflächenhärte und die Zwei- bzw. Drei-Körper-Abrasion (J Dent. 1994;22 Suppl 1:S21-7) bestimmt.

Bisher waren keine kationisch härtbaren Dentalmassen bekannt, die röntgensichtbare Füllstoffe enthielten, den ästhetischen Anforderungen genügten und sowohl lagerstabil als auch ausreichend reaktiv waren. Die erfindungsgemäßen Dentalmassen erfüllen diese Anforderungen. Überraschenderweise wurde festgestellt, dass sich mit diesen Dentalmassen zugleich gute mechanische Festigkeitswerte erreichen lassen. Die erfindungsgemäßen Massen weisen eine Biegefestigkeit von mehr als 80 MPa auf.

Als kationisch härtbare Monomere werden beispielsweise die in der WO 98/22521 A1, der WO 00/20494 A1 sowie der EP 0 897 710 A2 beschriebenen Verbindungen, Oxetane, Vinylether, Spiroorthoester, Spiroorthocarbonate bicyclische Orthoester, bicyclische Monolactone, bicyclische Bislactone, cyclische Carbonate oder Kombinationen hiervon eingesetzt. Es ist ebenso möglich, kationisch härtbare Monomere einzusetzen, die zusätzlich radikalisch härtende Gruppen aufweisen.

Initiatoren gemäß Komponente (c) der erfindungsgemäßen Massen können sein: Lewis- oder Broensted-Säuren bzw. Verbindungen, die solche Säuren freisetzen, welche die Polymerisation initiieren, beispielsweise BF_3 oder dessen etherische Addukte ($\text{BF}_3\text{-THF}$, $\text{BF}_3\text{-Et}_2\text{O}$, etc.), AlCl_3 , FeCl_3 , HPF_6 , HAsF_6 , HSbF_6 , HBF_4 oder Substanzen, die nach Bestrahlung durch UV oder sichtbares Licht oder durch Wärme und/oder Druck die Polymerisation auslösen, wie (eta-6-Cumol)(eta-5-cyclopentadienyl)eisen-hexafluorophosphat, (eta-6-Cumol)(eta-5-cyclopentadienyl)eisen-tetrafluoroborat, (eta-6-Cumol)(eta-5-cyclopentadienyl)eisen-hexa-fluoroantimonat, substituierte Diaryliodoniumsalze und Triarylsulfoniumsalze. Besonders bevorzugt können zusammengesetzte Initiatorsysteme, wie in der US 6,084,004 oder der US 5,545,676 beschrieben eingesetzt werden. Ferner können Kombinationen der verschiedenen Bestandteile als Initiatorsystem eingesetzt werden.

Als Beschleuniger gemäß Komponente (c) können kondensierte Polyaromaten, Peroxyverbindungen vom Typ der Perester, der Diacylperoxide, der Peroxydicarbonate und der Hydroperoxide eingesetzt werden. Bevorzugt werden Hydroperoxide verwendet, als besonders bevorzugter Beschleuniger kommt

5 Cumolhydroperoxid in etwa 70 bis 90 %-iger Lösung in Cumol zum Einsatz.

Als Verzögerer können Basen, typischerweise tertiäre Amine, zugesetzt werden.

Die Komponente (c) liegt in der erfindungsgemäßen Dentalmasse in einer Menge

von 0,01 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das

10 Gesamtgewicht der Masse, vor.

Geeignete Hilfsstoffe gemäß Komponente (d) können beispielsweise übliche auf dem Dentalgebiet eingesetzte Stabilisatoren, Rheologiemodifikatoren, Pigmente und/oder Verdünnungsmittel sein.

15

Die röntgenopaken Füllstoffe nach Komponente (b) sind ausgewählt aus der Gruppe der röntgensichtbaren Gläser mit angepasstem Brechungsindex. Hierzu eignen sich SiO_2 -Gläser, die eines oder mehrere Oxide der Elemente der 5. und 6. Periode, wie

20 Sr, Y, Zr, Nb, Ba, La, Hf, Ta und/oder eines oder mehrere Oxide anderer schwerer Elemente, wie Zn, Ga, Ge, enthalten. Prinzipiell sind die Oxide der genannten Elemente, aber auch deren Carbonate, Hydroxide, Silicate, Borate oder andere Glasrohstoffe für die Herstellung der Füllstoffe (b) geeignet. Die Berechnung erfolgt ungeachtet der eingesetzten Rohstoffe immer bezogen auf die oxidische Form.

25

Es ist ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung, dass solche Gläser als Füllstoffe eingesetzt werden, die durch ein Schmelzverfahren hergestellt sind und derart ausgewählt sind, dass sie einen Brechungsindex von $n_D = 1,49 - 1,54$ aufweisen.

30

Ferner weisen die erfindungsgemäßen Dentalmassen mit den ausgewählten Füllstoffen eine gute Lagerstabilität auf. Dies zeigt sich durch die nach Methode 4 (siehe Beschreibung zu den Beispielen) gemessenen Werte der Viskositätbestimmung. Diese Werte liegen bei einer Lagertemperatur von 20 bis 25

°C über mindestens 9 Monate bei höchstens +/- 50% des Ausgangswerts, gemessen 24 h nach Herstellung der polymerisierbaren Dentalmasse.

Besonders vorteilhaft ist es, wenn die Werte der Viskositätsbestimmung bei einer 5 Lagertemperatur von 20 bis 25 °C über mindestens 15 Monate +/- 50 %, insbesondere +/- 30 % des Ausgangswerts nicht über- bzw. unterschreiten.

Die Reaktivität der erfindungsgemäßen polymerisierbaren Dentalmassen mit dem Füllstoff nach Komponente (b) ist so hoch, dass nach dem Polymerisationsstart der 10 Betrag des von der Dentalmasse erzeugten maximalen Wärmeffusses, der nach Methode 5 bestimmt wird, mindestens 0,8 mW/mg beträgt und dieser maximale Wärmeffuss innerhalb von höchstens 60 s erreicht wird.

Die Füllstoffe nach Komponente (b) werden auf folgenden Wegen hergestellt:
15 Es wird ein Hochtemperaturschmelzverfahren durchgeführt, bei dem die Anwesenheit von Oxiden, die geeignet sind, die Schmelzeigenschaften der Gläser zu begünstigen, nicht erforderlich ist. Derartige Hochtemperaturschmelzverfahren sind beispielsweise Induktionsschmelzverfahren. Bei diesen Verfahren werden die Bestandteile des Füllstoffs in einem Tiegel aufgeschmolzen, ohne dass die Tiegelwand mit der heißen Schmelze in Berührung gerät. Dies erreicht man durch Erhitzen der Glasrohstoffe in einem elektrischen Induktionsfeld. Es entsteht dabei ein thermischer Gradient im Inneren des Tiegels, so dass die zum Schmelzen benötigte Temperatur nur im Kern erreicht wird. Übliche Schmelztemperaturen liegen bei 1500 - 3000 °C. Auch bei Plamaschmelzverfahren kommt man ohne Verwendung von 20 Oxiden, die die Schmelzeigenschaften begünstigen, aus. Hierbei werden die Glasrohstoffe in einem elektrischen Lichtbogen aufgeschmolzen. Es können noch höhere Temperaturen als beim Induktionsschmelzverfahren erreicht werden. Ein weiterer Vorteil einiger Plamaschmelzverfahren besteht in den extremen Abkühlraten. Somit können auch Gläser, die sehr stark zur Phasenseparation neigen, klar erschmolzen werden. Besonders vorteilhaft ist es, dass bei einigen 25 Plamaschmelzverfahren das Glas bereits in einer pulverförmigen Form anfällt, so dass sich der nachfolgende Mahlvorgang weniger aufwendig gestaltet. Weitere 30 Verfahren zum Hochtemperaturschmelzen sind möglich. Dies sind beispielsweise

verschiedene Lichtbogenschmelzverfahren von oxidischen Werkstoffen, wie sie aus der SiO₂-Glasherstellung sowie der schmelzgegossenen Feuerfeststeine für die Glasindustrie bekannt sind. Weitere Hochtemperaturschmelzverfahren sind z.B. Laserschmelzen, bei denen sehr hohe Temperaturen erzielt werden, wie in R.

5 Harrysson: Glass formation in the System Y₂O₃ – Al₂O₃ – SiO₂ under Conditions of LASER Melting beschrieben.

Die vorliegend beanspruchten Füllstoffe weisen eine Liquidustemperatur höher als 1500 °C, vorzugsweise höher 1600 °C auf. Um eine genügend geringe Viskosität der

10 Schmelze zu erhalten, sind Temperaturen von mindestens 50 °C oberhalb der Liquidustemperatur erforderlich. Bei den beanspruchten Füllstoffen handelt es sich daher um Systeme, die bei einer Temperatur von mindestens 1550 °C, vorzugsweise 1650 °C geschmolzen werden. Bei dieser Temperatur erhält man verhältnismäßig hochviskose Schmelzen. Es können auch Schmelzen von niedrigerer Viskosität

15 hergestellt werden, die bei Schmelztemperaturen von 1600 °C, vorzugsweise 1700 °C vorliegen.

Füllstoffe, die zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Dentalmassen geeignet sind, weisen bevorzugt folgende Zusammensetzung auf:

20

Oxide	Anteil
SiO ₂	65 – 95 Gew.-% vorzugsweise 75 – 90 Gew%
Al ₂ O ₃ , B ₂ O ₃ und/oder P ₂ O ₅	insgesamt 0 – 3 Gew.-% vorzugsweise 0 – 1 Gew%
MgO und/oder CaO	insgesamt 0 – 10 Gew.-% vorzugsweise 0 – 3 Gew%
eines oder mehrere der Oxide ausgewählt aus der Gruppe: Li ₂ O, Na ₂ O, K ₂ O, Rb ₂ O, Cs ₂ O	insgesamt 0 - 3 Gew.-% vorzugsweise 0 – 1 Gew%
SrO und/oder BaO	insgesamt 0 – 3 Gew.-% vorzugsweise 0 – 2 Gew%
eines oder mehrere der Oxide ausgewählt aus der Gruppe Y ₂ O ₃ , Ln ₂ O ₃ , ZrO ₂ , HfO ₂ , Nb ₂ O ₅ , Ta ₂ O ₅ , SnO ₂ , GeO ₂ , In ₂ O ₃ , WO ₃	insgesamt 5 - 35 Gew.-% vorzugsweise 10 – 25 Gew%

Wobei Ln ein Element der Lanthanoidengruppe (La – Lu) bedeutet und wobei sowohl die kristallwasserfreien als auch die kristallwasserhaltigen Oxide eingesetzt werden können.

- 5 Die mittlere Korngröße wird mit einem Lasergranulometer (Fa. Cilas) bestimmt. Besonders vorteilhaft ist es, die Füllstoffe mit einer mittleren Korngröße vorzugsweise von 0,6 bis 3,0 µm besonders bevorzugt von 0,8 bis 1,5 µm und einer spezifischen Oberfläche (BET) von bevorzugt 1- 35 m²/g, besonders bevorzugt 3 – 9 m²/g, einzuarbeiten.

10

Diese Zusammensetzungen stellen Füllstoffe dar, die einen Brechungsindex passend zur Matrix besitzen und die Röntgensichtbarkeit der Dentalmasse gewährleisten.

15

Überraschenderweise wurde festgestellt, dass die erfindungsgemäßen Dentalmassen die oben genannten Vorteile aufweisen und zusätzlich eine Biegefestigkeit von mindesten 80 MPa besitzen. Gleichzeitig erhält man so kationisch härtende Dentalmassen, die eine geeignete Reaktivität besitzen und gleichzeitig in Pastenform gut zu lagern sind.

20

Im folgenden ist die Herstellung von verschiedenen Gläsern zur Verwendung als Füllstoffe für polymerisierbare Dentalmassen auf der Basis von kationisch härtbaren Monomeren an Hand von Beispielen beschrieben.

25

Tabelle 1 zeigt die oxidische Zusammensetzung der verschiedenen Gläser. Die Gläser nach den Beispielen 1-23 werden mittels nachfolgend beschriebener Verfahren hergestellt:

30 **1. Glasherstellung**

Beispiele 1 – 9 (Schmelzverfahren):

Als Ausgangsstoffe werden käufliche Oxide, wie Siliziumdioxid, Lanthanoxid, Zirkonoxid, Yttriumoxid, Calciumoxid, Hafniumdioxid und Tantaloxid verwendet. Die gewünschten Oxide werden entsprechend dem in der Glaszusammensetzung gewünschten Verhältnis homogen gemischt. Das erhaltene Pulver wird dann nach 5 einem der nachstehend beschriebenen Schmelzverfahren zu einem Glas weiterverarbeitet:

a) Plasma-Schmelzverfahren (Beispiele 1-2):

Das vorstehend erhaltene Pulver wird in ein Plasmaschmelzaggregat überführt und 10 bei einer Temperatur von 2000 – 3000 °C geschmolzen.

b) Induktions-Schmelzverfahren (Beispiele 3-9):

Das aus dem Gemisch der Oxide erhaltene Pulver wird in einem induktiv beheizten Ofen bei einer Temperatur von 1550 - 2800 °C über eine Zeit von 5 – 60 min 15 erschmolzen und anschließend in Wasser abgeschreckt.

Ferner können anstatt der hier beschriebenen Plasma- oder Induktions-Schmelzverfahren auch weitere Schmelzverfahren, bei denen entsprechend hohe Temperaturen von mindestens 1550 °C erreicht werden, angewendet werden. Dies 20 sind beispielsweise Laser-Schmelzverfahren.

Vergleichsbeispiele 10 – 15 (Sol-Gel-Verfahren):

Zur Glasherstellung gelangen metallorganische Verbindungen wie Tetraethylorthosilikat, Aluminiumbutoxid, Zirkonpropoxid, Lanthanethoxid, Calcium-isopropoxid zur Anwendung. Die Rohstoffe werden in Isopropanol gelöst und unter tropfenweiser Zugabe von Wasser hydrolysiert. Nach mehrstündigem Rühren gelieren die Lösungen, die nach Abfiltrieren im Trockenschrank ca. 24 h bei 150 °C getrocknet und anschließend zermörsert werden. Das erhaltenene Pulver wird 2 h 25 bei einer Temperatur von 800 - 1050 °C kalziniert.

Vergleichsbeispiele 16 – 17 (Sol-Gel-Verfahren):

Die Vergleichsbeispiele 16 und 17 sind dem Stand der Technik entnommen. Die Herstellung ist auf Seite 67 und Seite 69 der WO 00/20494 A1 unter „Example 25“ bzw. „Example 33“ beschrieben.

5 Vergleichsbeispiele 18 – 26 (Schmelzverfahren):

Unter Verwendung von Glasrohstoffen wie Quarzmehl, Aluminiumhydroxid, Mullit, Natriumcarbonat, Borsäure, Zirkonoxid, Lanthanoxid, Yttriumoxid, Calciumhydroxid, Magnesiumoxid, Lithiumcarbonat werden nach herkömmlichen Verfahren Gläser im Platintiegel bei einer Temperatur von 1400 bis 1500 °C über eine Zeit von 2 - 4 h
10 geschmolzen und anschließend in Wasser abgeschreckt. Zur Glasherstellung können prinzipiell verschiedenste Rohstoffe, wie Carbonate, Hydroxide, Oxide und Silikate eingesetzt werden.

Vergleichsbeispiele 27 – 29 (Schmelzverfahren):

15 Die Vergleichsbeispiele 27 bis 29 sind nach den in der WO 00/20494 beschriebenen Verfahren hergestellt. Sie sind dort als „Example 6“, „Example 11“ und als „Example 16“ aufgeführt.

Vergleichsbeispiel 30:

20 Der Füllstoff besteht aus einem kommerziell erhältlichen, pyrogen erzeugten SiO₂ (Aerosil® OX 50, Fa. Degussa).

Vergleichsbeispiel 31:

Das Vergleichsbeispiel 31 stellt einen kommerziell erhältlichen Quarz (Fa.
25 Quarzwerke Frechen) dar.

2. Mahlvorgang:

Die gemäß den oben beschriebenen Beispielen 1 – 31 erhaltenen Glaspulver
30 werden, mit Ausnahme der plasmaerschmolzenen Gläser (Beispiele 1 und 2) sowie des in Beispiel 30 beschriebenen pyrogen erzeugten SiO₂ auf eine geeignete mittlere Korngröße mittels herkömmlichen Mahlverfahren gemahlen.

Die Vormahlung der Glaspulver zu einer mittleren Korngröße von 10 - 50 µm erfolgt in einer Scheibenschwingmühle (Fa. Siebtechnik; Mahldauer 10 – 15 min). Bei den plasmageschmolzenen Proben erhält man bereits aufgrund des Schmelzverfahrens

- 5 Glasgranulate von einer mittleren Korngröße von ca. 50 µm, so dass hier der Arbeitsschritt der Vormahlung entfallen kann. Die Feinmahlung wird bei allen Glaspulvern anschließend in einem mit Aluminiumoxid ausgekleideten Attritor mit Zirkonoxidmahlkugeln einer Größe von 0,8 mm durchgeführt. Als Mahlmedium wird Wasser verwendet.

10

- Aus den Gläsern 18 bis 21 werden jeweils zwei Pasten mit unterschiedlicher Kornverteilung hergestellt. Dazu werden die Gläser der Beispiele 18 bis 21 als Ausgangsmaterial für zwei unterschiedliche Mahlprozesse verwendet. Für die Weiterverarbeitung zu den Pasten P 24, P 26, P 28, P 30 werden die Gläser der Beispiele 18 bis 21 sowohl vor- als auch feingemahlen, gemäß den oben beschriebenen Verfahren. Ohne Vormahlung werden die Gläser der Beispiele 18 bis 21 für die Weiterverarbeitung zu den Pasten P 25, P 27, P 29, P 31 eingesetzt. Hierbei erfolgt nur eine Vormahlung mit einer Scheibenschwingmühle über einen längeren Zeitraum (60 min) ohne anschließende Feinmahlung. Die resultierende mittlere Korngröße ist größer.

Beispiel	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	
SiO ₂	85	80	80	77	83	88	79	83	85	85	58	80	75	47	68	66	80,6	73	77	62	76	57	70	72	46	73	55	30	52	99,9	99,9	
B ₂ O ₃																																
Al ₂ O ₃																																
Li ₂ O																																
Na ₂ O																																
CaO																																
MgO																																
SrO																																
BaO																																
Y ₂ O ₃																																
La ₂ O ₃	10	10	10								1				10			34	16,4													
ZrO ₂	10	10									8	12	15	26	10			18														
TiO ₂																																
HfO ₂	15										13																					
Ta ₂ O ₅																		21														

Tab. 1: Zusammensetzung der Füllstoffe 1 - 31 in Gew.-%

In der nachfolgenden Tabelle 2 ist der Brechungsindex der einzelnen Füllstoffe der Tabelle 1 angegeben. Zur Bestimmung des Brechungsindex werden die zu untersuchenden Glaspulver in Flüssigkeiten gegeben, deren Brechungsindex 5 bekannt ist. In einem Lichtmikroskop lässt sich so der Brechungsindex des jeweiligen Füllstoffes exakt messen.

Tabelle 2:

Beispiel	Brechungsindex	Beispiel	Brechungsindex
1	1,530	17	1,505
2	1,527	18	1,518
3	1,528	19	1,538
4	1,526	20	1,513
5	1,514	21	1,481
6	1,511	22	1,55
7	1,539	23	1,481
8	1,525	24	1,504
9	1,502	25	1,540
10	1,529	26	1,527
11	1,72	27	1,528
12	1,529	28	1,514
13	1,491	29	1,528
14	1,484	30	1,465
15	1,549	31	1,545
16	1,522		

10 3. Oberflächenbehandlung:

Die Glaspulver werden zur einfacheren Weiterverarbeitung in acetonischer Lösung silanisiert. In allen Beispielen gelangt Glycidyloxypropyltrimethoxysilan

zur Anwendung. Folgende Silankonzentrationen in Gew.-% bezogen auf den Füllstoff werden eingesetzt:

- Beispiel 1-29, 31 3 Gew%
- 5 Beispiel 24 – 27 1 Gew%
- Beispiel 30 6 Gew%

Weitere Methoden zur Oberflächenbehandlung sind ebenfalls denkbar.

10 4. Weiterverarbeitung zu Dentalmassen:

Nach geeigneter Oberflächenbehandlung werden zur Herstellung von Dentalmassen die Füllstoffe mittels eines handelsüblichen Kneters in eine Monomermatrix eingearbeitet. Die Monomermatrix weist beispielsweise eine der folgenden Zusammensetzungen auf:

15

Matrix 1:

- | | |
|----------------|---|
| 14,53 Gew.-% | Di – (3-epoxycyclohexylethyl)methylphenylsilan |
| 14,53 Gew.-% | 1,3,5,7-Tetrakis(2,1-ethandiyil-3,4-epoxycyclohexyl)-
1,3,5,7-tetramethyltetraethylsiloxan |
| 20 0,30 Gew.-% | Campherchinon |
| 0,10 Gew.-% | Ethyl-4-dimethylaminobenzoat |
| 0,54 Gew.-% | 4-Methylphenyl-4-isopropylphenyl-iodoniumtetrakis
(pentafluorophenyl)borat |
| 70,00 Gew.-% | Füllstoff |

25

Matrix 2:

- | | |
|----------------|---|
| 19,10 Gew.-% | Di – (3-epoxycyclohexylethyl)methylphenylsilan |
| 9,50 Gew.-% | 1,3,5,7-Tetrakis(2,1-ethandiyil-3,4-epoxycyclohexyl)-
1,3,5,7-tetramethyltetraethylsiloxan |
| 30 0,40 Gew.-% | Campherchinon |
| 0,15 Gew.-% | Ethyl-4-dimethylaminobenzoat |
| 0,72 Gew.-% | 4-Methylphenyl-4-isopropylphenyl-iodoniumtetrakis
(pentafluorophenyl)borat |
| 70,13 Gew.-% | Füllstoff |

35

Matrix 3:

12,42	Gew.-%	Di – (3-epoxycyclohexylethyl)methylphenylsilan
16,10	Gew.-%	1,3,5,7-Tetrakis(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethyltetraethylsiloxan
5	0,35	Campherchinon
	0,12	Ethyl-4-dimethylaminobenzoat
	0,80	4-Methylphenyl-4-isopropylphenyl-iodoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat
10	70,21	Füllstoff

Matrix 4:

35,5	Gew.-%	Di – (3-epoxycyclohexylethyl)methyl phenyl silan
35,5	Gew.-%	1,3,5,7-Tetrakis(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethyltetraethylsiloxan
15	0,90	Campherchinon
	0,25	Ethyl-4-dimethylaminobenzoat
	0,45	4-Methylphenyl-4-isopropylphenyl-iodoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat
20	27,40	Füllstoff

Die Charakterisierung der Pasten erfolgt hinsichtlich folgender Prüfkriterien, die in der Tabelle 3 zusammengefaßt sind:

Opazität (Methode 1)

25 Die Opazität wird an 3,6 mm dicken Proben bestimmt. Hierzu werden Probenplättchen hergestellt und von jeder Seite 40 s mit einem Lichtpolymerisationsgerät (Elipar®, Fa. ESPE) polymerisiert. Die Opazitätsmessung wird an einem handelsüblichen Meßgerät (Labscan, Fa. CieLab) durchgeführt.

Polymerisationstiefe (Methode 2)

In einer zylindrischen Probenform (Höhe 12 mm, Durchmesser 7 mm) werden Prüfkörper hergestellt, die 40 s mit einem Lichtpolymerisationsgerät (Elipar ®, Fa. ESPE) von einer Seite belichtet werden. Nach dem Belichten werden von dem Zylinder auf der lichtabgewandten Seite mit einem Messer die unpolymisierten Bestandteile abgeschnitten. Die verbleibende Zylinderlänge,

die aus nicht schneidbarer ausgehärteter Dentalmasse besteht, beschreibt die Polymerisationstiefe.

Dreipunktbiegefestigkeit (Methode 3)

- 5 Dreipunktbiegefestigkeit nach EN ISO 4049: Die Biegefestigkeit wird nach EN ISO 4049 an 2x2x25 mm Stäbchen bestimmt. Sie wird als Maß für eine ausreichende Polymerisation herangezogen. Für einen Einsatz als Dentalmasse sollte eine Biegefestigkeit von 80 MPa vorzugsweise 100 MPa erreichbar sein.

10 **Lagerstabilität (Methode 4)**

- Die Lagerstabilität wird durch Viskositätsmessung über die Verformung einer unpolymerisierten Kugel aus Dentalmasse bestimmt. Dazu wird eine Pastenkugel mit einer Masse von 0,4 g hergestellt. Die Kugel wird 60 s lang zwischen zwei Folien mit einer Masse von 1575 g belastet, und anschließend die Höhe des verformten Prüfkörpers gemessen. Für die Beurteilung der Lagerstabilität wird der Startwert, der 24 h nach Herstellung der Dentalmasse gemessen wird, der 9 Monatswert und der 15 Monatswert herangezogen. Als lagerstabil gelten Massen, deren Messwert nach 9 Monaten den Startwert um nicht mehr als 50 % über- bzw. unterschreitet.

20 **Röntgenopazität:**

Die Röntgensichtbarkeit wird relativ zur Röntgenabsorption von Aluminium nach EN ISO 4049, Abschnitt 7.14 gemessen.

- 25 Die nachstehende Tabelle 3 zeigt die Eigenschaften der verschiedenen nach den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen hergestellten Dentalmassen im Vergleich zu solchen Dentalmassen, die aus dem Stand der Technik bekannte Füllstoffe enthalten

Es bedeuten in der Tabelle 3:

- Ausg. : Ausgehärtet während der Lagerung
30 n. c. : no cure - keine Aushärtung möglich

Tabelle 3

Paste/ Beispiel	Füllstoff	Matrix	AI-Röntgen- äquivalent [%]	Mittlere Korngrösse [µm]	Opazität [%]	Polymerisations- tiefe [mm]	Biegefestigkeit [MPa]	Lagerstab. Startwert [mm]	Lagerstab. 9 Monate [mm]	Lagerstab. 15 Monate [mm]
P 1	1	280	1,0	65	7	110	1,2	1,3	1,4	
P 2	1	280	1,0	66	7	128	1,3	1,4	1,5	
P 3	2	200	1,1	50	8	132	1,4	1,5	1,6	
P 4	2	200	1,1	64	7	98	1,3	1,3	1,5	
P 5	3	200	1,0	50	10	112	1,3	1,4	1,4	
P 6	3	200	1,0	61	7	98	1,2	1,3	1,4	
P 7	4	200	1,3	50	9	130	1,2	1,3	1,5	
P 8	4	200	1,3	62	7	110	1,4	1,5	1,7	
P 9	5	160	1,2	50	10	118	1,3	1,4	1,6	
P 10	6	210	1,0	60	7	102	1,2	1,2	1,4	
P 11	6	210	1,0	50	8	117	1,2	1,3	1,4	
P 12	7	240	1,3	51	10	124	1,4	1,5	1,7	
P 13	8	1	220	1,2	54	8	108	1,4	1,6	1,7
P 14	8	2	220	1,2	62	7	105	1,4	1,7	1,8
P 15	9	3	220	1,0	57	7	94	1,0	1,0	1,1
P 16	10	1	220	1,0	50	9	140	1,3	2,3	2,9
P 17	11	1	360	1,2	85	1,5	123	1,2	2,3	2,8

P18	12	1	200	1,2	50	9	112	1,3	2,0	3,0
P19	13	1	80	1,4	65	2	87	1,4	3,6	4,5
P20	14	1	80	1,2	65	3	102	1,5	Ausg.	Ausg..
P21	15	1	140	1,3	65	n. c.	n.c.	1,4	1,5	Ausg.
P22	16	1	220	1,4	55	8	110	1,8	4,0	Ausg.
P23	17	1	130	1,5	70	5	105	1,6	Ausg.	Ausg.
P24	18	1	180	1	50	n. c.	n.c.	1,3	1,4	1,4
P25	18	1	180	5,2	50	3	40	1,1	1,3	1,4
P26	19	1	220	1,3	60	n. c.	n.c.	1,0	1,1	1,1
P27	19	1	220	3,4	50	2	54	1,0	1,0	1,1
P28	20	1	200	0,9	50	1	60	1,8	3,3	3,5
P29	20	1	200	5,3	50	4	35	1,6	1,6	1,8
P30	21	1	80	1,4	80	n. c.	n.c.	1,4	3,7	4
P31	21	1	80	3,8	60	2	56	1,3	2,0	4
P32	22	1	200	1,3	80	3,5	125	1,5	Ausg.	Ausg.
P33	23	1	80	1,0	75	2	90	1,8	3,8	4
P34	24	1	80	0,9	65	n. c.	n.c.	1,0	1,0	1,1
P35	25	1	70	1,4	65	1,5	80	1,6	Ausg.	Ausg.
P36	26	1	140	1,1	50	3	103	1,8	4	Ausg.
P37	27	1	180	1,3	50	7	98	1,9	Ausg.	Ausg.
P38	28	1	300	1,4	65	6	120	1,8	3,5	Ausg.

Es ist zu erkennen, dass die erfindungsgemäßen Dentalmassen P1 – P15 gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Dentalmassen P16 – P42 deutlich bessere Werte für die Lagerstabilität aufweisen. Quarz und pyrogene Kieselsäuren als Füllstoffe (P41, P42) sind nicht röntgensichtbar.

- Reaktivität (Methode 5):**
- Dentalmassen müssen in kurzer Zeit verarbeitbar und benutzbar sein. Insbesondere gilt das für Füllungsmaterialien, die mit Licht gehärtet werden und sofort nach der klinischen Versorgung mechanisch belastbar sein sollen. Wie aus der Tabelle 4 hervorgeht, gelingt dies mit den erfindungsgemäßen reaktiven Massen (Beispiel P1 – P15), die mit den geeigneten Füllstoffen versehen sind. Die aus dem Stand der Technik bekannten Füllstoffe, die zu lagerstabilen Dentalmassen führen, zeigen bei der kationischen Polymerisation eine zu geringe Reaktivität (z.B. P27, P29). Die Reaktivität der Massen wird per Photo-DSC Messung bestimmt. Hierzu werden etwa 30 mg der Masse in einem DSC-Messgerät (Fa. Netzsch DSC 200 cell) mit einer Polymerisationslampe (Elipar, Fa. ESPE Dental AG) 40 s belichtet und der Wärmefluss ab Belichtungsbeginn zeitlich verfolgt. Reaktive Massen im Sinne der vorliegenden Erfindung liegen vor, wenn der Betrag des von der Masse erzeugten Wärmeflusses mindestens 0,8 mW/mg ist und der maximale Wärmefluss innerhalb von höchstens 60 s erreicht wird.

Tabelle 4

Paste Nr.	Betrag des maximalen Wärmefluss [mW/mg]	Betrag des maximalen Wärmefluss wird erreicht nach [s]
P 1	1,8	21
P 3	1,9	18
P 6	1,5	20
P 7	2,1	16

P 15	1,1	34
P 27	0,4	50
P 29	0,6	72

Patentansprüche

1. Polymerisierbare Dentalmasse, enthaltend
 - 5 (a) 3 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer kationisch härtbarer Monomere,
 - (b) 3 bis 90 Gew.-% eines oder mehrerer röntgenopaker Füllstoffe,
 - (c) 0,01 bis 25 Gew.-% Initiatoren, Verzögerer und/oder Beschleuniger,
 - (d) 0 bis 25 Gew.-% Hilfsstoffe,

wobei die Prozentangaben jeweils auf das Gesamtgewicht der Masse bezogen sind und wobei der Füllstoff (b) durch ein Schmelzverfahren hergestellt ist und derart ausgewählt ist, dass er einen Brechungsindex von $n_D = 1,49 - 1,54$ aufweist,

10 und dass die Viskosität der polymerisierbaren Dentalmasse bei einer Lagertemperatur von 20 bis 25 °C über mindestens 9 Monate einen Wert von +/- 50% des Ausgangswerts aufweist, gemessen 24 h nach Herstellung der polymerisierbaren Dentalmasse,

15 und dass die polymerisierbare Dentalmasse eine derartige Reaktivität aufweist, dass nach dem Polymerisationsstart der Betrag des von der Dentalmasse erzeugten maximalen Wärmeflusses, mindestens 0,8 mW/mg beträgt und dieser maximale Wärmefluss innerhalb von höchstens 60 s erreicht wird.

20

- 2. Polymerisierbare Dentalmasse nach Anspruch 1, wobei der Füllstoff (b) durch ein Schmelzverfahren hergestellt ist und derart ausgewählt ist, dass er einen Brechungsindex von $n_D = 1,50 - 1,53$ aufweist.

25

- 3. Polymerisierbare Dentalmasse nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Füllstoff (b) mindestens 65 Gew.-% SiO_2 , insgesamt höchstens 35 Gew.-% eines oder mehrerer der Oxide der Elemente der 5. und/oder 6. Periode, insgesamt höchstens 3 Gew.-% eines oder mehrerer der Oxide der ersten Hauptgruppe und insgesamt höchstens 3 Gew.-% der Oxide B_2O_3 , Al_2O_3 , P_2O_5 enthält.

30

4. Polymerisierbare Dentalmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der Füllstoff (b) mindestens 65 Gew.-% SiO_2 , insgesamt höchstens 35 Gew.-% eines oder mehrere der Oxide, ausgewählt aus der Gruppe Y_2O_3 ,
- 5 Lanthanidoxide, ZrO_2 , HfO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , In_2O_3 , SnO_2 , WO_3 , insgesamt höchstens 3 Gew.-% eines oder mehrerer der Oxide der ersten Hauptgruppe und insgesamt höchstens 3 Gew.-% der Oxide B_2O_3 , Al_2O_3 , P_2O_5 enthält.
- 10 5. Polymerisierbare Dentalmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Füllstoff (b) derart ausgewählt ist, dass sie eine Röntgenopazität aufweist, die einem Aluminiumröntgenäquivalent von mindestens 100% entspricht.
- 15 6. Polymerisierbare Dentalmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei der Füllstoff (b) nach einem Hochtemperatur-Schmelzverfahren hergestellt ist.
7. Polymerisierbare Dentalmasse nach Anspruch 6, wobei das Hochtemperatur-Schmelzverfahren bei mindestens 1550°C durchgeführt wird.
- 20 8. Polymerisierbare Dentalmasse nach Anspruch 6 oder 7, wobei das Hochtemperatur-Schmelzverfahren bei mindestens 1600°C durchgeführt wird.
9. Polymerisierbare Dentalmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei der Füllstoff (b) eine mittlere Korngrösse von $0,1 - 15 \mu\text{m}$ und eine spezifische Oberfläche von $1 - 35 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist.
- 25 10. Polymerisierbare Dentalmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei der Füllstoff (b) eine mittlere Korngrösse von $1 - 4 \mu\text{m}$ und eine spezifische Oberfläche von $3 - 9 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist.

11. Verfahren zur Herstellung einer polymerisierbaren Dentalmasse, bei dem der Füllstoff durch ein Hochtemperaturschmelzverfahren hergestellt und in eine Matrix, enthaltend
 - (i) kationisch härtbare Monomere
 - 5 (ii) Initiatoren, Verzögerer, Beschleuniger und/oder Hilfsstoffe eingearbeitet wird.
12. Verfahren zur Herstellung einer polymerisierbaren Dentalmasse nach Anspruch 11, bei dem
 - 10 (a) der Füllstoff aus den einzelnen Komponenten durch ein Schmelzverfahren hergestellt wird,
 - (b) der geschmolzene Füllstoff auf eine Korngröße von 0,1 – 15 µm gemahlen wird
 - (c) der unter (b) erhaltene Füllstoff oberflächenbehandelt wird und
 - 15 (d) der oberflächenbehandelte Füllstoff in eine Matrix, enthaltend
 - (i) kationisch härtbare Monomere
 - (ii) Initiatoren, Verzögerer, Beschleuniger und/oder Hilfsstoffe eingearbeitet wird.
- 20 13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, bei dem das Schmelzverfahren bei einer Temperatur von mindestens 1550°C durchgeführt wird.
- 25 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13 bei dem das Schmelzverfahren bei einer Temperatur von mindestens 1600°C durchgeführt wird.
- 30 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14, bei dem das Schmelzverfahren in einem induktiv beheizten Ofen bei 1550-3000°C über 5 bis 60 Minuten oder in einem Plasmaschmelzagggregat bei 2000-3000°C durchgeführt wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 15, bei dem der oberflächenbehandelte Füllstoff zu einer Dentalmasse verarbeitet wird, enthaltend

- 5 (a) 3 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer kationisch härtbarer Monomere,
 - (b) 3 bis 90 Gew.-% des oberflächenbehandelten Füllstoffes,
 - (c) 0,01 bis 25 Gew.-% Initiatoren, Verzögerer und/oder Beschleuniger,
 - (d) 0 bis 25 Gew.-% Hilfsstoffe,
- wobei die Prozentangaben jeweils auf das Gesamtgewicht der Masse
- 10 bezogen sind und wobei der Füllstoff (b) einen Brechungsindex von $n_D = 1,49 - 1,54$ aufweist,
- und die Viskosität der polymerisierbaren Dentalmasse bei einer Lagertemperatur von 20 bis 25 °C über mindestens 9 Monate einen Wert von +/- 50% des Ausgangswerts aufweist, gemessen 24 h nach Herstellung
- 15 der polymerisierbaren Dentalmasse,
- und die Dentalmasse eine derartige Reaktivität aufweist, dass nach dem Polymerisationsstart der Betrag des von der Dentalmasse erzeugten maximalen Wärmeflusses mindestens 0,8 mW/mg beträgt und dieser maximale Wärmefluss innerhalb von höchstens 60 s erreicht wird.

20 17. Polymerisierbare Dentalmasse, hergestellt nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 11 bis 16.

25 18. Verwendung einer polymerisierbaren Dentalmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 10 oder 17 als dentales Füllungsmaterial, Bondingmaterial oder Befestigungsmaterial.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. Juli 2002 (18.07.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/055028 A3

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A61K 6/087**
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/00101
- (22) Internationales Anmeldedatum:
8. Januar 2002 (08.01.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
101 00 680.2 9. Januar 2001 (09.01.2001) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): 3M ESPE AG [DE/DE]; Espe Platz, 82229 Seefeld (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): HOESCHELER, Stefan [DE/DE]; Pilsenseestrasse 9a, 82211 Herrsching (DE). WEINMANN, Wolfgang [DE/DE]; Frauwiesenweg 3, 82205 Gilching (DE). STIPPSCHILD, Andrea [DE/DE]; Ahornallee 169, 86899 Landsberg (DE). WEGNER, Susanne [DE/DE]; Lessingstrasse 4, 82211 Herrsching (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: 3M ESPE AG; Espe Platz, 82229 Seefeld (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— *hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),*

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: CATIONICALLY CURABLE DENTAL MATERIALS

(54) Bezeichnung: KATIONISCH HÄRTBARE DENTALMASSEN

(57) Abstract: The invention relates to a polymerizable dental material containing: (a) 3 to 80 wt. % of one or more cationically curable monomers; (b) 3 to 90 wt. % of one or more radio-opaque fillers; (c) 0.01 to 25 wt. % of initiators, retarders and/or accelerators, and; (d) 0 to 25 wt. % of auxiliary agents, whereby the cited percentages each refer to the total weight of the material. Filler (b) is produced by means of a melting method and is selected so that it has a refractive index of $n_D = 1.49 - 1.54$, so that the viscosity of the polymerizable dental material, after a period of at least 9 months during which it was stored at a temperature ranging from 20 to 25 °C, has a value of +/- 50 % of the initial value measured 24 hours after the polymerizable dental material was produced, and so that the polymerizable dental material has a reactivity of the type that, once polymerization is initiated, the amount of the maximum heat flux generated by the dental material equals at least 0.8 mW/mg, and this maximum heat flux is attained within a period of no longer than 60 s.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine polymerisierbare Dentalmasse, enthaltend (a) 3 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer kationisch härtbarer Monomere, (b) 3 bis 90 Gew.-% eines oder mehrerer röntgenopaker Füllstoffe, (c) 0,01 bis 25 Gew.-% Initiatoren, Verzögerer und/oder Beschleuniger, (d) 0 bis 25 Gew.-% Hilfsstoffe, wobei die Prozentangaben jeweils auf das Gesamtgewicht der Masse bezogen sind und wobei der Füllstoff (b) durch ein Schmelzverfahren hergestellt ist und derart ausgewählt ist, dass er einen Brechungsindex von $n_D = 1,49 - 1,54$ aufweist, und dass die Viskosität der polymerisierbaren Dentalmasse bei einer Lagertemperatur von 20 bis 25 °C über mindestens 9 Monate einen Wert von +/- 50 % des Ausgangswerts aufweist, gemessen 24 h nach Herstellung der polymerisierbaren Dentalmasse, und dass die polymerisierbare Dentalmasse eine derartige Reaktivität aufweist, dass nach dem Polymerisationsstart der Betrag des von der Dentalmasse erzeugten maximalen Wärmeflusses, mindestens 0,8 mW/mg beträgt und dieser maximale Wärmefluss innerhalb von höchstens 60 s erreicht wird.

WO 02/055028 A3



europeisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für alle Bestimmungsstaaten
- Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen

Recherchenberichts:

12. September 2003

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/00101

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K6/087

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHEDMinimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A61K C03B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00 20494 A (MINNESOTA MINING & MFG) 13 April 2000 (2000-04-13) cited in the application page 5, last paragraph page 6, paragraph 3 -page 8, paragraph 4 page 9, paragraph 2 -page 10, paragraph 1 page 14, paragraph 4 page 15, paragraph 1 page 15, last paragraph claims; example 44; tables 2,7 -----	1,3,4, 9-11,17, 18
A	EP 0 728 790 A (HERAEUS KULZER GMBH) 28 August 1996 (1996-08-28) -----	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *8* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 July 2002

Date of mailing of the international search report

01/08/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cousins-Van Steen, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/00101

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 0020494	A	13-04-2000	US	6306926 B1	23-10-2001	
			AU	747155 B2	09-05-2002	
			AU	3355699 A	26-04-2000	
			BR	9914343 A	26-06-2001	
			CN	1321176 T	07-11-2001	
			EP	1119588 A1	01-08-2001	
			NO	20011730 A	07-06-2001	
			WO	0020494 A1	13-04-2000	
			US	2002002214 A1	03-01-2002	
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
EP 0728790	A	28-08-1996	DE	19506222 A1	29-08-1996	
			DE	59605086 D1	08-06-2000	
			EP	0728790 A1	28-08-1996	
			JP	2880446 B2	12-04-1999	
			JP	8245783 A	24-09-1996	
			US	5750590 A	12-05-1998	
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/00101

A. KLASSEFIZIERTUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A61K6/087

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBiete

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A61K C03B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 00 20494 A (MINNESOTA MINING & MFG) 13. April 2000 (2000-04-13) in der Anmeldung erwähnt Seite 5, letzter Absatz Seite 6, Absatz 3 -Seite 8, Absatz 4 Seite 9, Absatz 2 -Seite 10, Absatz 1 Seite 14, Absatz 4 Seite 15, Absatz 1 Seite 15, letzter Absatz Ansprüche; Beispiel 44; Tabellen 2,7 -----	1,3,4, 9-11,17, 18
A	EP 0 728 790 A (HERAEUS KULZER GMBH) 28. August 1996 (1996-08-28) -----	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgelöscht)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

25. Juli 2002

01/08/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Cousins-Van Steen, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/00101

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0020494	A	13-04-2000	US	6306926 B1		23-10-2001
			AU	747155 B2		09-05-2002
			AU	3355699 A		26-04-2000
			BR	9914343 A		26-06-2001
			CN	1321176 T		07-11-2001
			EP	1119588 A1		01-08-2001
			NO	20011730 A		07-06-2001
			WO	0020494 A1		13-04-2000
			US	2002002214 A1		03-01-2002
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
EP 0728790	A	28-08-1996	DE	19506222 A1		29-08-1996
			DE	59605086 D1		08-06-2000
			EP	0728790 A1		28-08-1996
			JP	2880446 B2		12-04-1999
			JP	8245783 A		24-09-1996
			US	5750590 A		12-05-1998
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----